

Problèmes de non-stœchiométrie
dans certains molybdates hydratés
de zinc, cobalt et nickel

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT PARTIELLEMENT

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(PHYSIQUE)

SOUTENUE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Henri PEZERAT

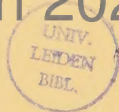
le 6 juin 1967

sous le titre : « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOLYBDATES HYDRATÉS DE ZINC, COBALT ET
NICKEL ; STRUCTURE ET NATURE CHIMIQUE »

devant la Commission d'examen.

MM. HOCART.....	<i>Président</i>
AMIEL.....	} <i>Examineurs</i>
MERING.....	
COLLONGUES.	

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Problèmes de non-stœchiométrie dans certains molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel

PAR H. PEZERAT,

I. R. C. H. A., Paris et Laboratoire de Chimie des solides, Faculté des sciences, Paris.

Résumé. — La non-stœchiométrie dans les molybdates hydratés de zinc, cobalt ou nickel est plus particulièrement étudiée pour deux phases qui sont des hydrates de métallomolybdates d'alcalins.

La structure de ces deux types de composés est donnée et permet d'éclaircir les résultats du contenu en atomes par maille pour un certain nombre d'échantillons.

Il ressort de ces résultats que des lacunes peuvent exister pour les trois types de cations présents, ces lacunes étant compensées à la fois par un apport de protons et par des lacunes anioniques.

Abstract. — Non-stoichiometric hydrated molybdates of zinc, cobalt and nickel are studied, with special reference to two phases, which are hydrated alkali metal molybdates.

Structures are given for both compounds, which allow an interpretation for the atomic contents per unit cell of a number of samples to be given. The results show that vacancies may exist among any of the three cation types, these vacancies being compensated at the same time by a proton supply and anionic vacancies.

Les molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel sont utilisés depuis des dizaines d'années en particulier comme source de catalyseurs. Ce ne sont donc pas des composés rares mais bien des produits industriels. Comme nous le verrons, ce ne sont pas non plus des composés fragiles puisque certains restent très stables jusque vers 250° C. Pour toutes les phases importantes on peut obtenir des monocristaux de dimensions de l'ordre du 1/100 mm.

Cependant à ce jour, sauf pour le monohydrate des molybdates de zinc, cobalt et nickel ($M MoO_4 \cdot H_2O$ où M représente Zn , Co ou Ni), les formules des autres molybdates hydratés sont restées inconnues. Certains auteurs (1) dans le passé, ont publié des formules diverses mais qui résultaient, comme nous l'avons montré (2) d'analyses de mélanges ; d'autres, plus récemment ont affirmé (3) qu'il y avait dans ces composés des variations continues de composition chimique.

Ces divergences s'expliquent par la difficulté des obstacles qu'il est nécessaire de franchir avant de pouvoir écrire une formule de ces composés. Le premier obstacle réside dans la nécessité d'isoler des phases pures, le second est relatif au caractère non-stœchiométrique des composés obtenus.

Nous ne nous étendrons pas dans le cadre de cet article sur le premier problème, signalant seulement que l'étude simultanée des sels isomorphes des trois métaux divalents a été un moyen de disposer d'un échantillonnage très vaste, donc de pouvoir choisir plus facilement les composés purs sur lesquels l'étude s'est ensuite poursuivie. Compte tenu que les méthodes de préparation classiques donnent beaucoup plus facilement des mélanges que des corps purs, il a fallu des centaines et des centaines de préparations et plus d'un millier de diagrammes de rayons X pour dépasser cette première difficulté.

Au passage nous signalerons que le mode d'obtention le plus classique de ces composés met en œuvre une réaction de double décomposition en milieu aqueux entre deux sels solubles : un molybdate alcalin et un sel quelconque du métal divalent. Les molybdates obtenus étant soit insolubles, soit très peu solubles, les réactions sont apparemment très simples, mais du fait même qu'elles se déroulent en présence de cations alcalins, nous sommes conduits à inclure dans cette étude plusieurs composés qui sont des métallo-molybdates d'alcalins et non de simples molybdates de zinc, cobalt et nickel. Nous l'avons fait d'autant plus facilement que le faible taux d'alcalin présent a déjà conduit plusieurs auteurs à négliger ce fait et à traiter ces sels comme des molybdates simples.

Les conditions de préparation utilisées sont telles que l'on peut exclure toute variation de valence du molybdène qui reste du Mo (VI) ainsi que du cobalt et du nickel qui restent à l'état divalent.

Ne disposant pas au départ des formules des sels obtenus, nous les avons classés en phases $\varphi_a, \varphi_b \dots \varphi_n \dots$ chacune étant caractérisée par son édifice structural, donc son diagramme de rayons X.

Si l'on fait abstraction des différences dues soit aux écarts des rayons ioniques, soit aux taux de lacunes, soit aux phénomènes d'ordre-désordre, on peut dire que pour l'essentiel on obtient trois phases principales et trois phases secondaires dont deux sont d'ailleurs propres aux sels de zinc.

Les trois phases principales sont le monohydrate des molybdates de zinc, cobalt et nickel que nous appelons phase φ_e et deux hydrates de métallomolybdates d'alcalins, les phases φ_x et φ_y .

Les phases φ_e sont tricliniques, φ_x monocliniques, φ_y rhomboédriques (4) (5).

Cet article étant plus spécialement destiné à aborder le problème de la non-stoechiométrie, nous nous bornerons à traiter ici des phases où ce phénomène est le plus caractéristique, en l'occurrence les phases φ_x et φ_y (1).

(1) L'ensemble des résultats exposés ici et dans les références (2), (4) et (5) résume un travail faisant l'objet d'une thèse de Doctorat d'État ès sciences appliquées qui sera soutenue à la Faculté des sciences de Paris avant le 30 juin 1967.

L'exemplaire dactylographié du manuscrit de thèse sera enregistré au Centre national de la recherche scientifique sous le n° A O 1 436.

FORMULE ET STRUCTURE DES PHASES φ_y .

Les phases φ_y (hydrates de métallomolybdates d'alcalins) n'existent qu'avec les alcalins de grand rayon, ammonium et potassium, bien qu'avec ce dernier elles soient très difficiles à obtenir et coprécipitent alors avec d'autres phases. Par contre elles s'obtiennent très facilement en présence du cation NH_4^+ . Par exemple on obtient un composé φ_y dans la réaction $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{Zn}^{2+}$ (1).

Les analyses chimiques sur ces phases se révèlent non reproductibles d'une préparation à l'autre, et l'hypothèse de mélanges avec des phases parasites ayant été écartées, on est amené à émettre l'hypothèse de composés lacunaires, hypothèse confirmée lorsqu'en faisant varier systématiquement les conditions opératoires, on observe des variations non négligeables des paramètres cristallins.

Pour les phases φ_y (Zn-NH_4) on obtient par exemple en utilisant la maille hexagonale, des paramètres qui varient dans les limites suivantes :

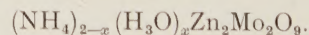
$$\begin{aligned} 6,103 \text{ \AA} &\leq a \leq 6,121 \text{ \AA} \\ 21,67 \text{ \AA} &\leq c \leq 21,89 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Si aux données déjà réunies on ajoute les densités des composés obtenus, on peut à ce stade déterminer le nombre d'atomes par maille pour chaque élément présent. La nécessité d'opérer sur des produits très purs, ce qui n'est pas le cas quand on s'intéresse aux paramètres cristallins, oblige alors à travailler sur des sels obtenus dans des conditions opératoires assez voisines. Pour quatre échantillons, nous avons obtenu, rapportées à la maille rhomboédrique, les valeurs suivantes pour le nombre d'atomes par maille :

Mo	1,91	1,91	1,91	1,84
Zn	1,97	1,89	1,99	1,74
NH_4	1,1	1,2	1,4	1,4
H.	2,9	2,7	2,2	2,6
O.	9,7	9,6	9,5	9,3

A priori la formule « idéale » de ces composés φ_y s'établit alors comme étant :

$\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}$, ou, si l'on constate que le total $(\text{O} + \text{NH}_4)$ ne dépasse jamais 11 :



(1) Les sels de cobalt de teinte mauve et de nickel de teinte verte décrits par F. Corbet comme étant des molybdates hydratés simples ou « basiques » sont en réalité des phases φ_y plus ou moins pures.

Les formules réelles, statistiques, s'obtiendraient alors par création à partir de la formule idéale de lacunes cationiques compensées par un apport de protons.

Tel est le résultat que nous avons précédemment publié (5) avant d'avoir résolu la structure de ces composés.

L'édifice cristallin étant connu, nous pouvons dire aujourd'hui rétrospectivement qu'il y avait là un troisième obstacle non soupçonné au départ. Après avoir écarté la difficulté des mélanges, après avoir admis des lacunes cationiques, il fallait aussi admettre l'existence de lacunes anioniques et la possibilité de substitution (NH_3) (H_2O). Mais seuls les résultats de la structure permettent ces conclusions et par là-même invalident les formules ci-dessus.

Avant de donner les grandes lignes de la structure, nous devons signaler la difficulté d'obtention de monocristaux de taille suffisante pour l'étude en chambre de Weissenberg, difficulté d'autant plus grande que l'on cherche à se placer dans un domaine de conditions opératoires conduisant à un faible taux de lacunes. Tout se passe en effet, et c'est là un premier fait remarquable, comme si les lacunes facilitaient la croissance cristalline.

Les monocristaux sur lesquels nous avons travaillé avaient des dimensions moyennes de l'ordre de 50 à 100 microns. Ils appartenaient à la quatrième préparation dont l'analyse est donnée ci-dessus.

La résolution de la structure (affinée jusqu'à un facteur $R = 0,09$) s'est faite avec 147 taches indépendantes, les positions des atomes de molybdène et zinc ayant été résolues par les projections de Patterson au photosommateur, sur les plans $(x\ 0\ y)$ et $(x\ 0\ z)$ de la maille hexagonale (maille triple).

Les signes obtenus grâce aux contributions des atomes lourds nous ont permis d'obtenir les mêmes projections en densité électronique, projections dont on obtenait, bien que de façon peu précise, les positions des 30 atomes d'oxygène. La contribution de ces derniers étant introduite dans le calcul des signes on obtenait la position des atomes d'azote. Le groupe spatial était fixé sans ambiguïté, soit $R\ \bar{3}m$.

L'affinement sur les positions et agitation thermique des atomes de molybdène, de zinc et de 18 sur 30 des atomes d'oxygène a été réalisé sans difficulté sur ordinateur IBM 704 par la méthode des moindres carrés. Les positions des 12 autres atomes d'oxygène et des atomes d'azote étaient précisées par calcul d'une sec-

tion en série différence sur l'ordinateur CDC 3 600.

Les positions obtenues dans la maille hexagonale (de paramètres $a = 6,104\ \text{\AA}$ et $c = 21,67\ \text{\AA}$), sont les suivantes :

6 Mo en $(0\ 0\ z)$ avec $z = 0,0917$;

6 Zn répartis statistiquement dans les 9 positions $(1/2\ 0\ 0)$;

18 oxygènes notés O_3 en $(x\ \bar{x}\ z)$ avec $x = 0,1587$, $z = 0,0624$;

6 oxygènes notés O_1 en $(0\ 0\ z)$ avec $z = 0,173$;

6 oxygènes notés O_2 en $(0\ 0\ z)$ avec $z = 0,298$;

3 azotes notés N_2 en $(0\ 0\ 1/2)$.

La description de l'édifice cristallin peut se faire en deux temps comme le montre la projection $(y\ 0\ z)$, faite parallèlement à $0x$, représentée dans la figure 1. On voit qu'il s'agit d'une structure en feuillet qui pour être décrite demande la connaissance des feuillets et celle de leur mode d'empilement.

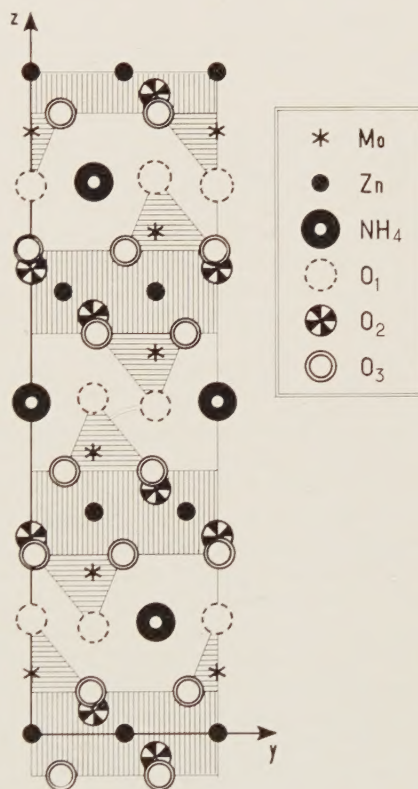


FIG. 1. — Projection (yz) parallèlement à $0x$ de la maille hexagonale d'une phase φ_{II} (Zn-NH_4). Les couches octaédriques des feuillets ont été matérialisées par des hachures verticales et les couches tétraédriques par des hachures horizontales.

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche octaédrique, au sein de laquelle se trouvent les atomes de zinc, entourée de deux couches tétraédriques (MoO_4). On retrouve ainsi un feuillet familier à tous les spécialistes des silicates phylliteux à la différence essentielle près que les tétraèdres y sont inversés comme on peut le voir sur la figure 2. Les tétraèdres

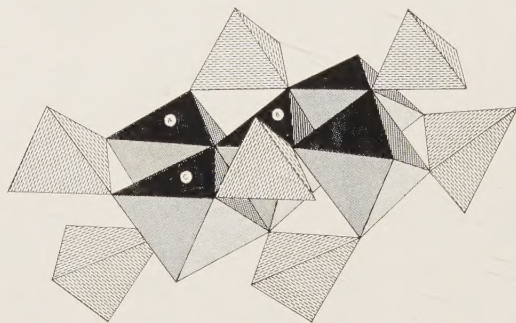


FIG. 2. — Schéma représentant le feuillet élémentaire d'une phase ϕ_y avec sa couche octaédrique entourée par deux couches tétraédriques MoO_4 . Statistiquement il existe moins de 2 atomes de Zn au sein de trois octaèdres comme A, B et C, tout au moins pour les phases bien cristallisées.

partageant avec les octaèdres de la couche centrale une face et non plus un sommet comme c'est le cas dans les silicates, la pointe O_1 des tétraèdres se trouve libérée de tout rôle coordinateur hormis celui d'un seul atome de molybdène. Ceci entraîne qu'à chaque lacune d'atome de molybdène correspondra une lacune en atome O_1 .

Dans la figure 2 nous avons noté 3 octaèdres A, B et C qui ont une arête commune deux à deux et qui partagent un sommet commun, un atome d'oxygène O_2 . Nous retrouvons ces octaèdres sur la figure 3 qui représente une projection orthogonale des atomes d'oxygène de la couche octaédrique. Le fait remarquable dans cette couche octaédrique, tout au moins pour les composés dont nous avons pu mesurer le contenu atomique des mailles, est qu'elle ne contient même pas deux atomes de Zn pour trois positions équivalentes. Les octaèdres sont très déformés puisqu'on a 4 liaisons Zn-O de 2,26 Å et 2 liaisons (avec les atomes O_2) de 1,92 Å. Ces deux dernières distances de liaisons plus courtes que celles communément admises $2,02 \pm 0,05$ Å ne doivent pas être interprétées de façon stricte car il est probable que les atomes de Zn ne sont pas vraiment au centre des octaèdres et l'on doit noter d'autre part que les atomes O_2 n'ont pas

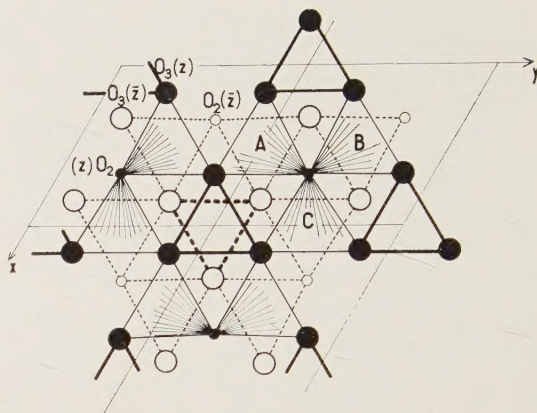


FIG. 3. — Projection orthogonale (xy) de la couche octaédrique des phases ϕ_y . Les atomes reliés par des traits pleins sont à des cotes $+z$, ceux reliés par des pointillés à des cotes $-z$. Les triangles en traits gras représentent les bases des tétraèdres.

non plus une position bien définie mais se répartissent sur tout un domaine de positions ($00z$) comme le prouve la section représentée dans la

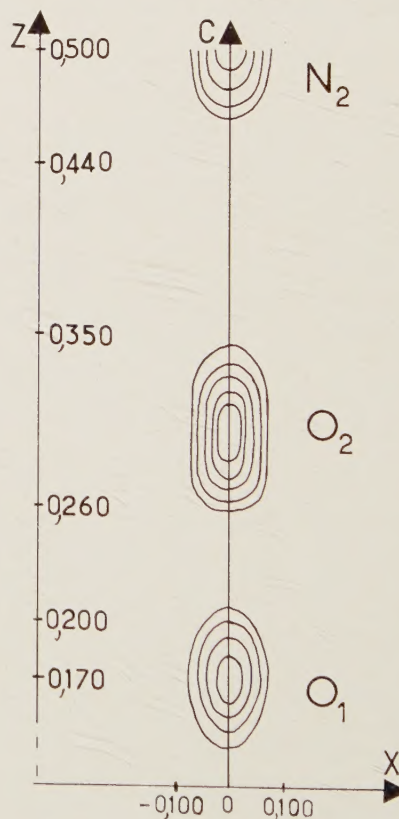


FIG. 4. — Phase $\phi_y(\text{Zn-NH}_4)$: Section de densité électronique par un plan (xOz) en $y = 0$ montrant les atomes O_1 , O_2 et N_2 (azote des groupes NH_4).

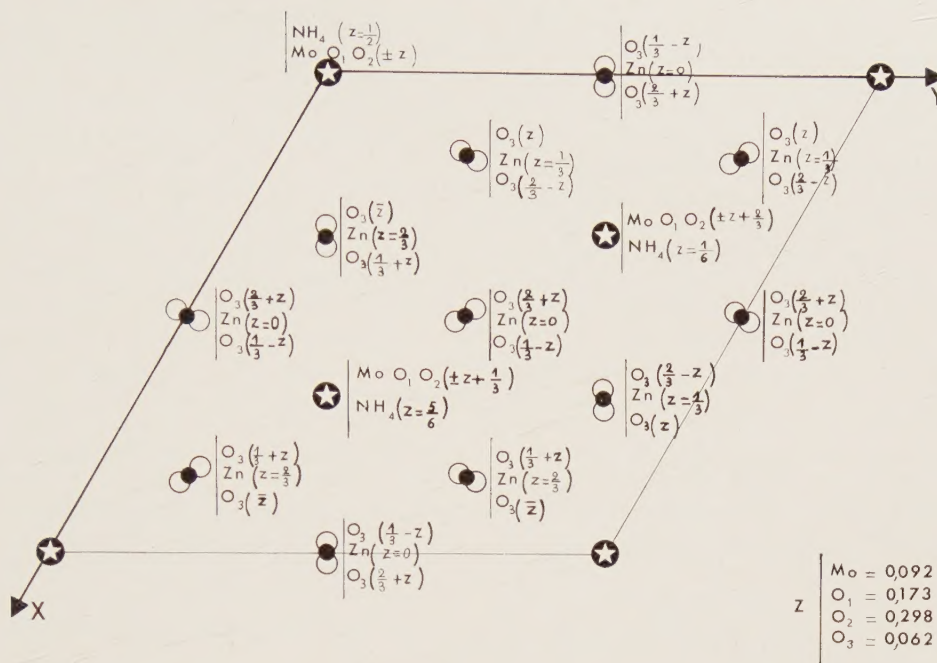


FIG. 5. — Projection (xy) parallèlement à Oz de la maille hexagonale d'une phase $\varphi_y(\text{Zn-NH}_4)$.

figure 4. La déformation des atomes représentés dans cette section est significative d'un phénomène de désordre.

Les figures 1 et 5 rendent compte de l'empilement des feuillets. On constate qu'ils sont légèrement imbriqués les uns dans les autres et que leur cohésion est essentiellement assurée par les groupes NH_4 en $(0\ 0\ 1/2)$.

Avant de faire le bilan complet de cette structure pour découvrir la formule du composé, on remarquera que l'analyse nous donne 4,33 atomes d'azote par maille alors qu'au maximum la structure permet 3 groupes NH_4 . On est donc amené à introduire des groupes NH_3 substituant des groupes H_2O ⁽¹⁾. La position de ces groupes (H_2O) ou (NH_3) n'est chimiquement pas évidente. Nous avons trois types différents de sites cristallographiques pour les oxygènes.

Chaque oxygène O_3 , comme on le voit sur la figure 3, est à la fois sommet d'octaèdres et sommet de tétraèdre. Il se trouve donc partagé entre une liaison O-Mo et de une à deux liaisons O-Zn . De plus il participe à la coordination d'un groupe NH_4 . Il est donc impossible de retenir

les sites O_3 comme étant occupés par les groupes H_2O . Restent les oxygènes O_1 et O_2 entre lesquels le choix apparaît difficile.

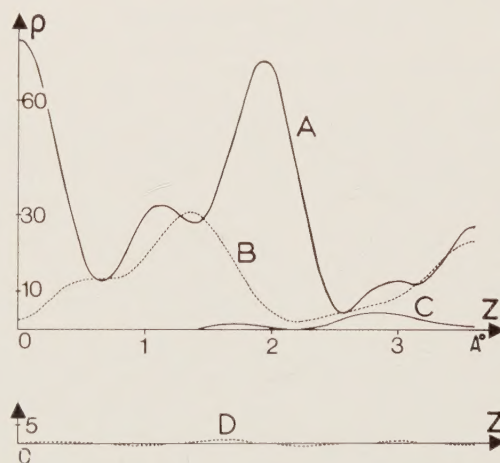


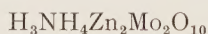
FIG. 6. — Projection de densité électronique unidimensionnelle $\rho(z)$ de la phase $\varphi_y(\text{Zn-NH}_4)$, arrêtée à $z = 1/6$.

— Courbe A : projection totale.
— Courbe B : projection en série différence après soustraction des contributions des atomes Mo et Zn .
— Courbe C : projection en série différence après soustraction des contributions de tous les atomes sauf ceux d'hydrogène.
— Courbe D : projection après soustraction du contenu total de la maille.

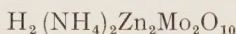
(1) Quelques spectres d'absorption en infrarouge sur les phases φ_y ont confirmé la présence de groupes (H_2O) (NH_4) et (NH_3).

Nous avons tenté de localiser la présence des atomes d'hydrogène par une projection $\rho(z)$ en série différence. Le résultat en est donné dans la figure 6 où la courbe C correspond au résidu subsistant après la soustraction de la contribution de tous les atomes, hormis les hydrogènes. Le pic le plus important visible sur cette courbe correspond aux positions des atomes d'hydrogène des groupes NH_4 . Mais ceux-ci ne représentant que la moitié des hydrogènes présents, l'existence d'un seul pic net très étalé nous amènerait à retenir les sommets O_1 des tétraèdres comme le siège des groupes (H_2O) ou (NH_3) si nous pouvions avoir une confiance totale dans ces séries différences. C'est pourquoi, tout en considérant que ce sont les sites O_1 qui sont le plus probablement le siège des (H_2O) (NH_3) , (et ceci en raison aussi des difficultés à imaginer les liaisons N-H à partir des sites O_2), nous laisserons ouverte la question de la localisation des (H_2O) (NH_3) sur l'un ou l'autre de ces sites.

On peut maintenant revenir aux bilans comparés de la structure et des déterminations du contenu atomique par maille. Le bilan structural conduit à la formule « idéale ».

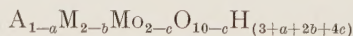


alors que nous avons abouti à la formule « idéale »



par la méthode précédente.

C'est évidemment au bilan structural que nous devons nous rallier, la formule brute réelle s'écrivant alors :



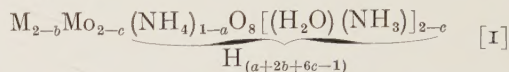
avec $\text{A} = \text{NH}_4$ ou K , $\text{M} = \text{Zn}$, Co ou Ni .

Les difficultés apparaissent si nous voulons que la formule rende compte de l'existence des groupes (H_2O) sans détruire la symétrie de la maille. En réalité on ne peut alors écrire de formule idéale en y faisant figurer 1,5 H_2O pour deux sites O_1 ou O_2 (1).

Les formules réelles s'écriront différemment selon que l'on retient les groupes (H_2O) en som-

met libre de tétraèdre (O_1) ou en sommet commun de 3 octaèdres (O_2). On obtiendra :

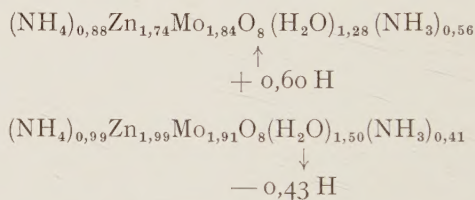
1^{er} cas :



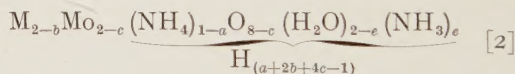
Quand le déficit de charge positive correspondant aux lacunes dépasse l'unité, l'exposant de H est positif et il y a fixation probable d'atomes d'hydrogène sur les oxygènes O_3 proches des lacunes de molybdène. Sur un groupe de trois oxygènes O_3 , deux sont alors disponibles pour former des H_2O .

Quand le déficit de charge positive correspondant aux lacunes est inférieur à l'unité, l'exposant de H est négatif et l'on doit retirer des hydrogènes sur les groupes (NH_4) ou (H_2O) . Par comparaison avec les phases φ_x où se pose le même problème mais où seuls subsistent des groupes (H_2O) , on peut dans l'écriture de la formule porter ce déficit sur les seuls groupes (H_2O) .

Ceci nous donne dans deux des exemples étudiés les formules :

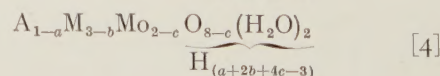
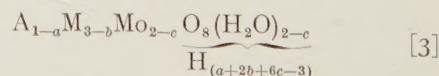


2^e cas : La formule réelle s'écrit alors :



On peut en déduire les formules réelles des composés étudiés ci-dessus.

Il est possible que ces formules [1] et [2] ne donnent encore qu'une vision trop simplifiée de ces phases φ_y . En effet pour trois sites octaédriques semblables nous n'avons prévu qu'un maximum de deux atomes de zinc. Théoriquement les formules déduites de la structure doivent donc plutôt s'écrire sous l'une des deux formes suivantes qui rendent compte des 3 sites possibles pour le métal M :



(1) Ceci en définitive ne fait que rendre compte que la symétrie cristalline, atteinte par la diffraction des rayons X, néglige la contribution des atomes d'hydrogène.

Il est probable que ce sont ces dernières formules qui rendent compte des composés présentant le plus grand volume de maille, composés qui n'apparaissent pas suffisamment purs pour que l'on y poursuive les recherches de formule réelle.

Ces formules [3] ou [4] auraient d'autre part l'avantage de rendre compte d'une phase φ_b , un oxyde zinco-molybdique hydraté et elles permettraient de mieux différencier ces phases φ_y des phases φ_x que nous allons aborder maintenant.

STRUCTURE ET FORMULE DES PHASES φ_x

Les phases φ_x ont été obtenues avec les couples de cations suivants : (Co-NH₄), (Zn-K), (Co-K), (Ni-K), (Zn-Na), (Co-Na), (Ni-Na) (1).

Tous ces composés étant isomorphes, nous avons recherché leur formule et leur structure sur celui qui permet d'obtenir des sels très purs et bien cristallisés, en l'occurrence le composé φ_x (Co-K).

La maille élémentaire des phases φ_x est monoclinique à bases centrées, groupe spatial C 2/m. Comme dans le cas des phases φ_y on observe des variations des paramètres cristallins en fonction du taux de lacunes.

Dans un premier temps nous avons recherché par la méthode classique les formules structurales en déterminant le nombre d'atomes par maille de tous les éléments présents.

Nous arrivions alors pour 5 échantillons à des valeurs voisines de 20 pour le nombre d'atomes d'oxygène par maille et nous avons conclu (4) à un squelette invariant en oxygène. A la lumière de la structure nous avons refait certaines analyses et précisé les résultats. Nous obtenons pour les cinq échantillons les valeurs suivantes, en nombre d'atomes par maille monoclinique (2).

Mo	3,83	3,82	3,81	3,75
Co.	3,72	3,73	3,63	3,65
K	1,76	1,76	1,78	1,74
H	7,56	7,52	7,87	7,94
O.....	19,88	19,83	19,88	19,74

Mo = 3,99 Zn = 4,00 K = 1,87 H = 6,24
O = 20,02.

(1) Les phases φ_x se forment très facilement et s'obtiennent par exemple lors de la réaction : $K_2MoO_4 + Zn^{2+}$.

(2) Pour les phases φ_x , comme pour les phases φ_y , les résultats d'analyse ne nous permettent pas de garantir la deuxième décimale dans les valeurs données pour le nombre d'atomes par maille.

Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1967.

Comme dans les phases φ_y on note des lacunes possibles pour les trois types de cations. Les lacunes en oxygène sont moins significatives mais la structure amenant ici à la même conclusion que dans les phases φ_y , c'est-à-dire à une égalité des quantités de lacunes en molybdène et en oxygène, on peut considérer que les contenus observés sont dans l'ensemble en accord avec cette conclusion.

La structure a été faite à partir de cristaux dont les dimensions étaient de l'ordre de 20 à 50 μ . Les paramètres de la maille du composé retenu étaient :

$a = 9,58 \text{ \AA}$; $b = 6,50 \text{ \AA}$; $c = 7,85 \text{ \AA}$; $\beta = 116^\circ 5'$

Nous avons obtenu successivement au photosommateur les projections de Patterson parallèlement aux rangées $[001]$ et $[1\bar{1}0]$ qui nous ont permis de fixer les positions des atomes de molybdène, de cobalt et de potassium, puis une projection $\rho(xy)$ qui nous a fourni les positions approchées de 8 atomes d'oxygène. Les positions des autres atomes d'oxygène ont été obtenues par des projections en série différence calculées sur l'ordinateur CDC 3 600 et au photosommateur.

On obtient ainsi sur 122 taches indépendantes un facteur $R = 0,07$, facteur qui descend à 0,06 si l'on ne tient pas compte des F_{obs} jugés nuls.

Les positions des atomes sont les suivantes :

- 4 Mo en $(x \ 0 \ z)$ avec $x = 0,080$, $z = 0,279$;
- 4 Co en $(1/4 \ 1/4 \ 0)$;
- 2 K en $(0 \ 1/2 \ 1/2)$;
- 8 O₃ en (xyz) avec $x = 0,464$; $y = 0,287$; $z = 0,229$
- 4 O₁ en $(x \ 0 \ z)$ avec $x = 0,182$; $z = 0,132$;
- 4 O₂ en $(x \ 0 \ z)$ avec $x = 0,348$; $z = -0,088$;
- 4 O₄ en $(x \ 0 \ z)$ avec $x = 0,217$; $z = 0,521$.

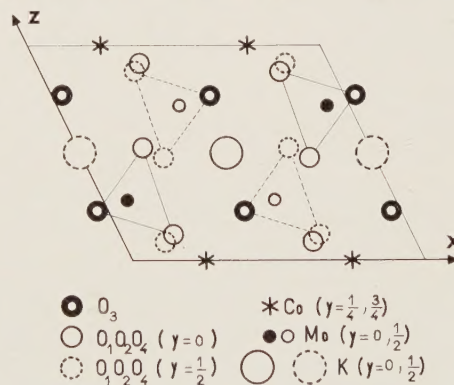


Fig. 7. — Projection (xz) parallèlement à Oy de la maille de φ_x (Co-K). Les triangles en traits pleins représentent des coupes de tétraèdres en cote $y = 0$, en traits pointillés en cote $y = 1/2$.

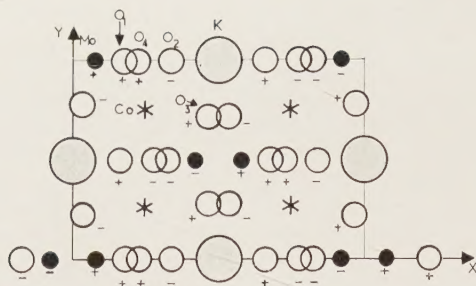


FIG. 8. — Projection (xy) parallèlement à Oz de la maille de $\varphi_x(\text{Co-K})$.

Les figures 7 et 8 rendent compte des deux projections sur $(x O z)$ et $(x O y)$. Une grande analogie existe entre les structures des deux composés φ_x et φ_y puisque l'on retrouve dans les phases φ_x un feuillet élémentaire composé d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques.

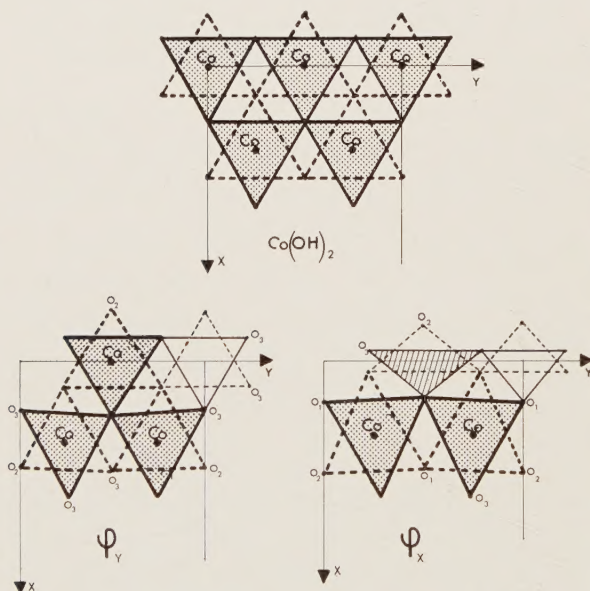


FIG. 9. — Projections (xy) comparées des couches octaédriques de Co(OH)_2 , φ_x et $\varphi_y(\text{Co-NH}_4)$.

La figure 9 rend compte des déformations successives qui surviennent quand on passe d'une couche brucitique de Co(OH)_2 aux couches octaédriques des phases φ_x et φ_y en adoptant les mailles multiples monocliniques orthohexagonales pour Co(OH)_2 et φ_y . Dans Co(OH)_2 les 8 sites octaédriques sont occupés

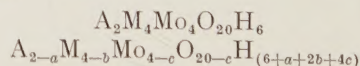
4 en $(1/4 \ 1/4 \ 0)$
2 en $(0 \ 1/2 \ 0)$
2 en $(0 \ 0 \ 0)$

Dans φ_x et φ_y les sites en $(0 \ 0 \ 0)$ sont libérés pour permettre la construction sur les faces de l'octaèdre de deux tétraèdres MoO_4 . Dans φ_x les sites en $(0 \ 1/2 \ 0)$ sont inoccupables du fait de la déformation de l'octaèdre de coordination, tous les atomes divalents sont donc ordonnés en position $(1/4 \ 1/4 \ 0)$. Dans φ_y une déformation survient qui redonne à l'octaèdre entourant le site $(0 \ 1/2 \ 0)$ une forme et un volume analogue à ceux entourant les sites $(1/4 \ 1/4 \ 0)$. De ce fait, naît la répartition statistique de 2 cations dans 3 sites octaédriques équivalents. Pour passer de φ_x à φ_y les déformations de la maille se feront par contraction du paramètre b et allongement du paramètre a . C'est ainsi que dans le cas du couple (Co-NH_4) , en utilisant la maille multiple monoclinique orthohexagonale pour φ_y , on obtient les paramètres suivants :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β
phase φ_x	9,64	6,56	7,93	$115^\circ 36'$
phase φ_y	10,53	6,08	8,06	$116^\circ 2'$

Comme on peut s'en rendre compte sur les projections, les tétraèdres n'ont plus dans φ_x de face parallèle au plan $(x O y)$. Il en résulte que les cavités où sont logés les cations alcalins peuvent varier en volume pour s'accommoder au volume du cation alcalin, d'où l'existence des sels sodiques. On peut de plus remarquer que si la coordination de NH_4 dans une phase φ_y est assurée par 6 oxygènes O_3 appartenant à deux couches octaédriques adjacentes, il n'en est plus de même dans les phases φ_x où le cation alcalin est coordonné par deux oxygènes O_4 (sommet de tétraèdre) et 4 oxygènes O_3 .

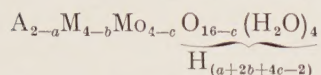
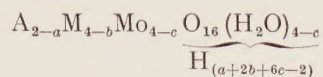
Comme dans les phases φ_y nous ne pouvons décider de la position des groupes (H_2O) , en O_2 lié à deux atomes de cobalt ou en O_4 lié à un atome de molybdène et à un atome de potassium. Les formules brutes « idéales » et réelles s'écrivent :



soit les mêmes formules que pour φ_y à un facteur 2 près.

Comme dans les phases φ_x on se heurte à l'impossibilité de faire coïncider le groupe spatial et le nombre de groupes (H_2O) dans la formule idéale. On peut, suivant l'hypothèse retenue

pour localiser ces groupes (H_2O), retenir une des deux formules réelles suivantes :



Parmi les composés que nous avons étudiés nous trouvons des produits où l'exposant de H est positif, d'autres où il est négatif.

Si l'on compare les conditions d'obtention des phases φ_x et φ_y (2), il semble normal de faire intervenir une différence dans leur formule, différence dont l'essentiel d'un point de vue structural est l'ordre ou le désordre dans la couche

octaédrique, ordre dans φ_x , désordre dans φ_y .

Ceci nous conduit à retenir définitivement les formules [3] ou [4] comme représentatives des phases φ_y , ce qui fait apparaître un taux de lacune considérable en zinc, cobalt ou nickel (42 % dans le composé dont nous avons fait la structure).

En conclusion, les phases φ_x et φ_y apparaissent comme un exemple de composés où la non-stœchiométrie prend des aspects divers que seules les résolutions de structure permettent d'éclairer. Dans les deux cas les lacunes cationiques — dont la présence apparaît comme facilitant la croissance cristalline — sont compensées à la fois par des lacunes anioniques et par un apport de protons.

Manuscrit reçu le 25 mai 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CARRIÈRE, E. GUITER, H. et ANNOUAR, M. (1948). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, p. 261.
- (2) PEZERAT, H. (1965). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 261, 5490.
- (3) CORBET, F. (1960). — Thèse Lyon.
- (4) PEZERAT, H., MANTIN, I. et KOVACEVIC, S. (1966). — *C. R., Acad. Sci., Fr.*, 262, C, 95.
- (5) PEZERAT, H., MANTIN, I. et KOVACEVIC, S. (1966). — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 263, C, 60.

